第 42 卷 第 3 期
2022 年 6 月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42, No. 3
Jun. 2022

(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 储氢材料的热力学稳定性和键合机理研究

黄　强，黄鹏儒，徐　芬，孙立贤

（桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林　541004）

摘　要：为探索双金属共掺杂对 MgH_2 储氢材料储氢性能的影响，运用基于密度泛函理论的第一性原理对(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 储氢材料体系的热力学稳定性、键合机理进行系统研究。对共掺杂体系的晶格结构进行考察，发现(Fe+Co)共掺杂后，$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 晶胞的体积分别收缩了 16%和 17.5%。对(Fe+Co)共掺杂体系的生成焓进行计算，结果表明掺杂后体系的生成焓减少，更有利于氢气的解析。通过对掺杂体系 Bader 电荷和电子态密度的计算，探索 Fe、Co 金属掺杂前后的电荷转移情况和金属原子与氢原子之间的成键轨道，电子结构分析表明掺杂后电子从氢原子转移到了镁原子，有利于 Mg—H 键的弱化。(Fe+Co)双金属共掺杂对 MgH_2 储氢材料热力学性能的改善有积极影响，为发展高性能储氢材料提供了理论指导。

关键词：第一性原理；储氢；过渡金属；氢化镁；热力学稳定性

中图分类号：O469　　　**文献标志码**：A　　　**文章编号**：1673-808X(2022)03-0245-07

Study on the thermodynamic stability and bonding mechanism of (Fe + Co) co-doped MgH_2 hydrogen storage materials

HUANG Qiang, HUANG Pengru, XU Fen, SUN Lixian

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: For exploring the effect of bimetallic co-doping on the hydrogen storage performance of MgH_2 hydrogen storage materials, the thermodynamic stability and bonding mechanism of (Fe+Co) co-doping MgH_2 hydrogen storage materials system were systematically studied by using first-principles calculations based on density functional theory. The lattice structure of the co-doped system was investigated, and found that the volume of $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ and M-$g_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ cell structure shrank by 16% and 17.5% respectively after (Fe+Co) co-doping . The formation enthalpy of the (Fe+Co) co-doping system was calculated, the calculated results reveal that the formation enthalpy of the system decreases after doping, which is more conducive to the resolution of hydrogen. The charge transfer of Fe and Co before and after doping and the bonding orbital between the metal atom and the hydrogen atom were investigated by calculating the Bader charge and electron density of states of the doping system, the analysis of the electronic structure proved that the electron transfer from the hydrogen atom to the magnesium atom after doping, which is beneficial to the weakening of the Mg—H bond. The (Fe+Co) bimetallic co-doping has a positive effect on the improvement of thermodynamic properties of MgH_2 hydrogen storage materials, which provides theoretical guidance for the development of high-performance hydrogen storage materials.

Key words: first principles; hydrogen storage; transition metal; magnesium hydride; thermodynamic stability

---

收稿日期：2021-05-07

基金项目：国家重点研发计划(2018YFB1502103，2018YFB1502105)；国家自然科学基金(51801041，551671062，5187011196，51971068)；广西自然科学基金(2017JJB150085)；广西科技计划(2018AD19052，AA19182014，AD17195073，AA17202030-1，AD19110037)；桂林电子科技大学研究生创新计划(2020YCXS111)

通信作者：黄鹏儒(1987－)，男，副研究员，博士，研究方向为凝聚态物理基础研究及新能源材料第一性原理计算。E-mail：pengruhuang@guet.edu.cn；孙立贤(1962－)，男，教授，博士，研究方向为新能源(储氢、制氢、相变储能)材料、(生物)燃料电池、镍氢/锂离子电池、新型催化剂、热化学、传感器、二氧化碳捕获、煤/重油洁净燃烧、建筑节能。E-mail：sunlx@guet.edu.cn

引文格式：(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 储氢材料的热力学稳定性和键合机理研究[J].桂林电子科技大学学报，2022，42(3)：245-251.

氢能具有绿色环保、可再生等特点，被认为是理想的二次能源。氢能的存储和运输是实现氢能应用的关键技术。氢化镁（MgH_2）储氢质量分数高达 7.6%，而且价格低廉，被认为是最有希望实现大规模储氢应用的材料[1-3]。

但是，氢化镁具有较高的生成焓（约 −74 kJ·mol^{-1} H_2），导致其热力学稳定性较高；同时，氢化镁还具有较高的放氢反应活化能（约 160 kJ·mol^{-1}），导致其放氢反应动力学缓慢，这些缺点极大地限制了氢化镁的实际应用[4-9]。研究发现，合金化、纳米化、催化以及形成复合组织等方法能有效改善镁基储氢材料的热力学和动力学性能，氢化物的吸放氢特性在很大程度上取决于其成分，并且金属—氢键在氢化物的稳定性中起主要作用[10-13]。目前，许多研究试图通过将 MgH_2 与过渡金属元素合金化来降低 MgH_2 的稳定性。相关研究表明，使用非平衡处理方法将金属元素 Al、Ti、Fe、Co、Ni、Cu 与 Mg 合金化，可以有效改善 MgH_2 的脱氢性能[10-11]。实验发现，当将 FeNi 纳米粒子与 MgH_2 机械合金化时，MgH_2 中的 H_2 解析温度降低至 100 ℃[12]，而 FeCo 纳米片能使 MgH_2 中的 H_2 解析温度降低至 200 ℃，并且在室温下实现吸氢[13]。氢化物系统可以利用多组分合金共添加剂的协同效应，实现储氢性能的最优化。

拟运用第一性原理计算、研究金属 Fe、Co 与 MgH_2 储氢材料共掺杂的热力学稳定性、键合机理。将 MgH_2 的晶格原胞扩胞成 3×3×1 超胞，使用 Fe 和 Co 金属原子取代 Mg 原子，分别得到 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 双金属共掺杂体系。针对热力学稳定性问题，对共掺杂体系的晶格结构和反应生成焓进行计算、分析；结合 Bader 电荷和电子结构的计算，对共掺杂体系的键合机理进行探究，系统地研究共掺杂体系的储氢性能。

1 计算方法

运用基于密度泛函理论（density functional theory，简称 DFT）的第一性原理计算软件 VASP 对 MgH_2 及其掺杂体系进行计算[14-16]。DFT 变换采用（Perdew、Burke、Ernzerhof，简称 PBE）的广义梯度近似（general gradient approximate，简称 GGA）描述电子体系之间的交换关联作用[17]。采用投影缀加平面波（projector augmented wave，简称 PAW）方法描述离子键与价电子的相互作用。经过收敛测试，将平面波基组扩展波函数的截断动能 E_{cutoff} 设置为 500 eV，高斯展宽采用 0.2 eV。晶格和原子弛豫过程中，MgH_2 原胞、2×2×1 超胞和 3×3×1 超胞分别采用 7×7×11、5×5×11 和 3×3×11 的 K 网格点进行优化。对于 MgH_2 原胞、超胞及其掺杂体系，统一使用自洽循环求解，Kohn-Sham 方程每个原子的能量收敛值设为 1×10^{-4} eV，最大应力设置小于 0.01 eV/Å。在计算中，对晶格结构充分优化，使之达到能量最小的稳定结构。对于金属原子，采用基态下稳定存在的原胞进行计算；对于 H 原子，选择稳定存在的氢气分子结构进行计算，使之达到稳定状态，再获取单个原子的能量。

储氢材料 $Mg_{18}H_{36}$、$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 相应的生成焓可分别表示为

$$\Delta H_{(Mg_{18}H_{36})}=E_{(Mg_{18}H_{36})}-18E_{(Mg)}-36E_{(H)}, \quad (1)$$

$$\Delta H_{(Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36})}=E_{(Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36})}-12E_{(Mg)}-2E_{(Fe)}-4E_{(Co)}-36E_{(H)}, \quad (2)$$

$$\Delta H_{(Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36})}=E_{(Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36})}-12E_{(Mg)}-4E_{(Fe)}-2E_{(Co)}-36E_{(H)}, \quad (3)$$

其中：$E_{(Mg_{18}H_{36})}$、$E_{(Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36})}$、$E_{(Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36})}$ 分别为 $Mg_{18}H_{36}$、$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$、$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 采用离子弛豫法计算得到的超胞结构总能量值；$E_{(Mg)}$、$E_{(Fe)}$、$E_{(Co)}$、$E_{(H)}$ 分别为 Mg、Fe、Co、H 单质晶体结构中对应的单个原子的能量。

2 计算结果与讨论

2.1 MgH_2 及其掺杂结构的晶格结构分析

MgH_2 具有 3 种类型的晶格结构，分别是 α 结构、β 结构和 γ 结构[18]。结构通常取决于温度和压力，在室温和标准气压下，MgH_2 常以四方对称的 α 结构型结晶存在，对应的空间群为 P42/mnm，空间组号为 136，该结构又被称为金红石型结构。在 MgH_2 的晶胞中，2 个 Mg 原子占据 Wyckoff 位置 2a（0，0，0），4 个 H 原子占据 4f（0.303，0.303，0），实验测量的晶格参数分别为 $a=4.501$ Å、$c=3.010$ Å[19]。α 构形的 MgH_2 晶格结构，如图 1（a）所示。将金红石型 MgH_2 晶胞沿着 x 轴和 y 轴分别扩胞成 3×3×1 的 $Mg_{18}H_{36}$ 超胞，如图 1（b）、（c）所示。在 3×3×1 的 $Mg_{18}H_{36}$ 超胞中，有 4 种 Mg 原子和 6 种 H 原子占据不同的 wyckoff 位置，图 1（c）分别标出了 4 种 Mg 原子和 6 种 H 原子占据的 w-yckoff 位置，Mg 原子和 H 原子的坐标信息，如表 1 所示。为探讨 FeCo 双金属共掺杂对 MgH_2 储氢材料储氢性能的影响，将 Fe、Co 金属原子分别任意取代金红石型 $Mg_{18}H_{36}$ 超胞的 wyckoff 2a 位置中的 2 个 Mg 原子或 wyckoff 4f 位置中的 4 个 Mg 原子，得到 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 两种晶格结构模

型,如图 1(d)、(e)所示。

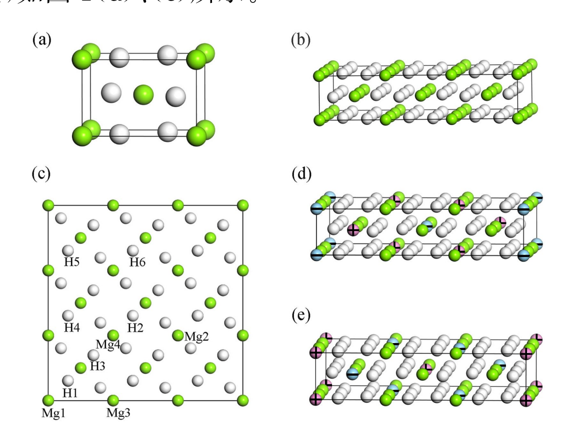


图 1　晶体结构模型

图 1 中,(a)为 MgH_2 晶格结构的侧视图,(b)和(c)分别为 3×3×1 MgH_2 超胞晶格结构的俯视图和侧视图,(d)和(e)分别为 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 晶格结构的俯视图。在计算 $Mg_{18}H_{36}$ 和(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 体系的总能量之前,先对所有体系的晶格结构进行结构优化,再对体系的电子结构进一步地计算。通过对比掺杂前后的晶胞结构的体积变化,发现掺杂后 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 M-$g_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 晶胞的体积分别收缩了 16% 和 17.5%。2 种掺杂方式均呈现出收缩的趋势,晶胞体积的收缩会对晶格结构的稳定性产生影响。

表 1　$Mg_{18}H_{36}$ 超胞结构的初始非等价 Wyckoff 位置

Atom	Wyckoff positions	x	y	z
Mg1	2a	0	0	0
Mg2	4g	2/3	1/3	0
Mg3	8i	1/3	0	0
Mg4	4f	1/3	1/3	0
H1	4f	0.101 6	0.101 6	0
H2	4f	0.435 0	0.435 0	0
H3	4f	0.231 7	0.231 7	0
H4	8i	0.101 6	0.435 0	0
H5	8i	0.101 6	0.768 3	0
H6	8i	0.435 0	0.768 3	0

2.2　(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 储氢材料的热力学稳性

计算得到 $Mg_{18}H_{36}$、$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$、$Mg_{12}Fe_4$-Co_2H_{36} 的生成焓,如表 2 所示。

$Mg_{18}H_{36}$ 及其双金属共掺杂体系的生成焓,按数值大小依次为 $Mg_{18}H_{36}$ > $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ > M-$g_{12}Fe_4Co_2H_{36}$。MgH_2 储氢材料掺杂前后的热力学稳定性,可通过金属共掺杂体系的生成焓与纯 MgH_2 储氢材料的生成焓之差进行评估。从能量的角度考虑,生成焓较小的体系稳定性更低,掺杂效果更好。

表 2　$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 储氢材料氢化物的总能量和生成焓

氢化物	总能量/eV	生成焓/(kJ·mol^{-1} H_2)
$Mg_{18}H_{36}$	−0.860 9	−72.012 9
$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$	−0.748 9	−50.935 5
$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$	−0.529 6	−44.636 7

$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 双金属共掺杂体系的生成焓数值比 $Mg_{18}H_{36}$ 小,说明 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 双金属共掺杂体系比 $Mg_{18}H_{36}$ 储氢材料更利于氢分子的吸附和脱附,金属 Fe、Co 共掺杂体系在降低 MgH_2 储氢材料的稳定性方面起至关重要的作用,改善了储氢特性。在这 2 种共掺杂体系中,$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 的生成焓数值比 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 小,说明 $Mg_{12}Fe_4$-Co_2H_{36} 在降低热力学稳定性方面效果更好,更有利于提高 MgH_2 储氢材料的储氢特性。对比 $Mg_{18}H_{36}$ 及其掺杂体系的生成焓值,表明(Fe+Co)双金属共掺杂是降低 MgH_2 储氢材料热力学稳定性的有效方法。

2.3　(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 储氢材料的键合作用

2 个成键原子的键长可直接用于评估原子间的粘合强度。在 $Mg_{18}H_{36}$ 及其掺杂体系中,金属原子间的键长如表 3 所示。

表 3　$Mg_{18}H_{36}$ 及其掺杂体系的金属与金属之间的键长

氢化物	TM-TM 键/Å			
$Mg_{18}H_{36}$	Mg1—Mg2	3.529	Mg2—Mg3	3.529
	Mg1—Mg3	4.512	Mg2—Mg4	3.529
	Mg1—Mg4	3.529	Mg3—Mg4	3.529
$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$	Fe—Co	3.067	Co—Mg3	3.091
	Fe—Mg3	4.105	Co—Mg4	3.581
	Fe—Mg4	3.267	Mg3—Mg4	3.390
$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$	Co—Fe	3.001	Fe—Mg3	3.094
	Co—Mg3	4.101	Fe—Mg4	3.654
	Co—Mg4	3.274	Mg3—Mg4	3.391

在 $Mg_{18}H_{36}$ 结构中,Mg1—Mg3 键长为 4.51 Å,其他 Mg 原子间的键长为 3.53 Å,键长均值为 3.70 Å,这与其他理论结果吻合得很好[19-20]。在金属共掺杂体系中,金属原子间所有键长都比纯 $Mg_{18}H_{36}$ 体系的短,处于 3.00 ～ 4.11 Å 之间。$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$、$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 掺杂体系的金属间键长的均值依次为 3.417 Å、3.419 Å,其中 Fe—Co、Co—Fe 键的键长依次为 3.067 Å、3.001 Å,与 $Mg_{18}H_{36}$ 结构中的

Mg1—Mg2 键相比，分别缩短了 13.09%、14.96%。此外，通过对晶格结构进行分析发现，除了 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 结构中的 Co—Mg4 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 结构中的 Fe—Mg4 键延长之外，其他金属键都缩短了。就整体而言，金属共掺杂后金属键呈现出缩短的趋势，意味着金属原子间的键合作用显著增强，掺杂体系的合金化趋势得以提高。因此，进一步可以推断出，这些增强的金属原子之间的键合作用破坏了原有体系的平衡，致使氢原子和金属原子之间的键合作用被削弱。

为分析 $Mg_{18}H_{36}$ 储氢材料及其掺杂体系中 H 原子和 Mg 原子之间的键合作用，将 $Mg_{18}H_{36}$ 超胞中的原子以 Mg 原子为中心，划分为 4 种八面体结构，如图 2 所示，(a)、(b)、(c)和(d)分别为 $Mg_{18}H_{36}$ 结构中 Mg1、Mg2、Mg3 和 Mg4 原子与近邻的 6 个 H 原子组成的八面体结构。

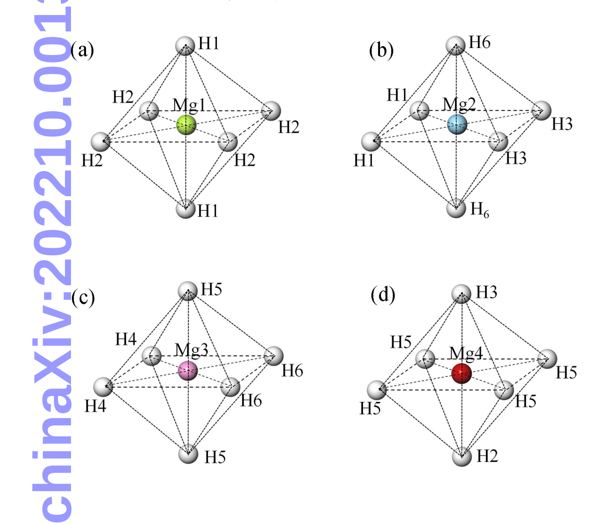


图 2 4 种不同八面体结构

在 $Mg_{18}H_{36}$ 超胞中，金属原子及其近邻的 6 个 H 原子可看作是 1 个八面体构型，不同金属原子近邻的 H 原子则不同。

对于 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 掺杂结构，Fe、Co 原子依次取代 Mg1 和 Mg2 原子的位置，且以共价键的方式与 H 原子结合，形成 TM—H 键，TM—H 键的键长，如表 4 所示。

计算结果表明，$Mg_{18}H_{36}$ 结构的键长范围为 1.940～1.959 Å，$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 结构的键长范围分别为 1.550～2.134 Å、1.585～2.357 Å。与纯的 MgH_2 体系相比，$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 共掺杂体系中 Fe—H 键和 Co—H 键键长缩短了 10% 以上，而 Mg3—H 键缩短了 1.03%～4.59%。TM—H 键大体上呈现出键长缩短的趋势，然而 Mg4—H2 键和 Mg4—H3 键却呈现出

表 4 $Mg_{18}H_{36}$、$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ **晶格结构中金属原子和近邻氢原子的键长**

氢化物	TM-H 键	键长/Å	TM-H 键	键长/Å
$Mg_{18}H_{36}$	Mg1—H1	1.94	Mg3—H4	1.94
	Mg1—H2	1.96	Mg3—H5	1.96
	Mg2—H1	1.96	Mg3—H6	1.96
	Mg2—H3	1.96	Mg4—H2	1.94
	Mg2—H6	1.94	Mg4—H3	1.94
			Mg4—H5	1.96
$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$	Fe—H1	1.71	Mg3—H4	1.91
	Fe—H2	1.72	Mg3—H5	1.90
	Co—H1	1.74	Mg3—H6	1.87
	Co—H3	1.72	Mg4—H2	2.31
	Co—H6	1.55	Mg4—H3	1.98
			Mg4—H5	1.87
$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$	Fe—H1	1.72	Mg3—H4	1.92
	Fe—H3	1.74	Mg3—H5	1.90
	Fe—H6	1.59	Mg3—H6	1.88
	Co—H1	1.67	Mg4—H2	2.36
	Co—H2	1.69	Mg4—H3	2.03
			Mg4—H5	1.87

增长的趋势。因此，就整体而言，金属共掺杂降低了超胞的体积，但 Mg—H 键的键长并未因此而显著减少，相反部分 Mg—H 键的键长却增加了。结果表明，H 原子更趋向与掺杂的金属原子结合成键，削弱 H 原子与 Mg 原子的键合作用，使 Mg—H 键增长，键的强度变弱，从而进一步降低氢的解吸温度。

为研究 $Mg_{18}H_{36}$ 储氢材料及其掺杂体系中氢原子和金属原子之间的键合作用，对 $Mg_{18}H_{36}$ 储氢材料及其掺杂体系进行 Bader 电荷分析。Bader 额外电荷(简称 BEC)指 Bader 原子中所含电荷与原子电荷之差。通过比较 BEC，可以在一定程度上估计化学键的离子化程度。$Mg_{18}H_{36}$ 及其掺杂系统的 BEC 值如表 5 所示。

BEC 正值越大，原子的阳离子性就越强；BEC 负值越接近零，原子的阴离子就越少。由表 5 可知，对于纯 MgH_2 系统而言，Mg 和 H 原子的 BEC 值表明 Mg 和 H 之间的化学键都是强离子性的。

当 Fe 和 CO 共掺杂时，除 H4、H5 之外 H 原子的 BEC 绝对值都大大降低，Mg 原子的 BEC 值比纯体系的 BEC 值略有增加，且比 Fe 和 Co 原子的 BEC 值大。此外，H1，H2，H3 和 H6 原子的 BEC 的绝对值较小，意味着 Fe—H 键和 Co—H 键的离子性较弱，因此掺杂体系中的离子键强度也是减弱的。掺杂

表 5　$Mg_{18}H_{36}$、$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 和 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 晶格结构中各原子的 Bader 电荷值

氢化物	原子	Bader 电荷/e	原子	Bader 电荷/e
$Mg_{18}H_{36}$	Mg1	+1.58	H2	−0.80
	Mg2	+1.58	H3	−0.79
	Mg3	+1.58	H4	−0.79
	Mg4	+1.58	H5	−0.80
	H1	−0.79	H6	−0.79
$Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$	Fe	+0.59	H2	−0.47
	Co	+0.43	H3	−0.39
	Mg3	+1.58	H4	−0.78
	Mg4	+1.59	H5	−0.80
	H1	−0.32	H6	−0.58
$Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$	Fe	+0.58	H2	−0.40
	Co	+0.44	H3	−0.45
	Mg3	+1.58	H4	−0.78
	Mg4	+1.59	H5	−0.80
	H1	−0.34	H6	−0.61

体系中 H 原子的 BEC 的绝对值较小,在于与 Mg 原子相比,Fe、Co 和 Ni 原子的 BEC 值较少,而原子的 BEC 值与其电负性密切相关。与纯 MgH_2 相比,掺杂体系中 Mg3 和 Mg4 原子的 BEC 值略大,且 H4 和 H5 原子的 BEC 值数值上也较大,表明 Mg3—H4, Mg3—H5 和 Mg4—H5 的离子键强度略有增强。

2.4　(Fe+Co)共掺杂 MgH_2 储氢材料电子结构分析

为理解氢化镁的热稳定机理,对 $Mg_{18}H_{36}$ 及其共掺杂体系的电子结构进行深入研究。纯 MgH_2 的电子态密度(简称 DOS)如图 3 所示。

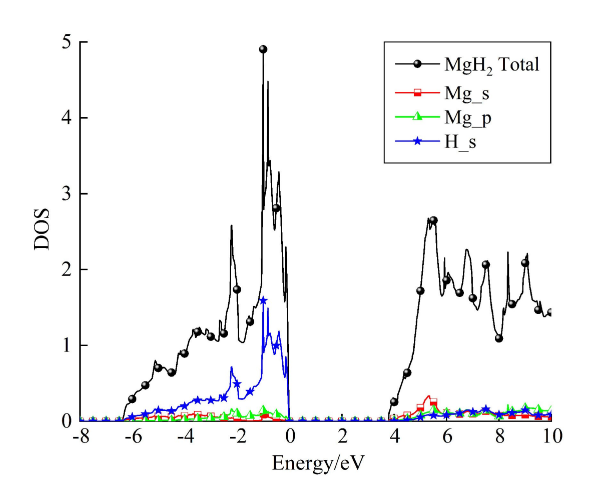


图 3　MgH_2 储氢材料的电子态密度

MgH_2 的价带与导带之间存在着较大的带隙,是一个绝缘体,计算得到的带隙值为 3.74 eV。价带主要由 H_s 轨道贡献,而导带主要由 Mg_s 和 Mg_p 轨道贡献,意味着在 Mg 原子与 H 原子之间,由于电荷从 Mg 原子转移到 H 原子,形成强的离子键。此外,通过分析 Mg_s 和 Mg_p 轨道可知在价带中 Mg_s 和 Mg_p 轨道与 H_s 轨道价键的相互作用。因此,研究人员通常认为,在 MgH_2 储氢材料中,Mg—H 键的键合机理为离子键和共价键的共同作用。另一方面,在 MgH_2 中存在相对较大的带隙,容易使 Mg—H 键发生解离。为了在脱氢过程中恢复 Mg 的金属特性,需将电子从 H 原子逆向转移到 Mg 原子。因此,为了释放氢,纯氢化镁必须获取更多能量,从而为电子迁移提供充足的能量。这也正是纯氢化镁具有热力学稳定性且分解温度非常高的原因。

(Fe+Co)双金属共掺杂系统总的 DOS 和各原子的 DOS 如图 4 所示。总的 DOS 和金属原子的 DOS 绘制在左侧,H 原子的 DOS(H1—H6)绘制在右侧。观察掺杂体系的 DOS 发现,掺杂体系的带隙皆消失,带隙值都为 0 eV,这表明掺杂之后的材料展现出了金属特性。价带及靠近费米能级附近的价带主要由掺杂金属原子的 d 轨道贡献,尤其是费米能级附近的价带一侧,贡献峰的峰值均较大。金属原子 d 轨道的贡献是使掺杂体系的带隙消失,将氢化镁储氢材料转变为导体。

由于脱氢过程涉及加热,吸放氢温度是衡量氢化物储氢性能的重要指标。Fe 和 Co 金属的共掺杂,使 MgH_2 储氢材料从绝缘体转变成具有金属性质的材料,进而提高 MgH_2 储氢材料的导热性能,这将有利于氢气的解析。除了在费米能级附近存在较强的峰以外,在−6.1 ～ −2.5 eV 的能量区域还集中分布着一定强度的峰。H1、H2、H3、H6 原子的最高电子态密度峰值位于−4.9 ～ −3.5 eV,恰好与 Fe 和 Co 原子的 d 轨道交叠。因此,轨道杂化主要发生在 Fe、Co 原子的 d 轨道与 H1、H2、H3、H6 原子的 s 轨道之间。轨道的杂化使得原子间成键,如表 4 所示。掺杂金属与 H 原子之间存在较短的键长,便是轨道杂化的结果。

Mg 原子的 p 轨道存在较宽的能量范围,H4 和 H5 的能量介于−3 ～ −2.7 eV 之间,与 Mg_p 和 H_s 轨道存在良好重叠。因此,H4 和 H5 原子的 s 轨道主要与 Mg_p 轨道杂化有关。在掺杂系统中,电子很容易从 H 原子转移到 Mg 原子,同样,金属原子与 H 原子之间的键也容易发生断裂。对比掺杂前后的电子态密度可知,图 4 所示的 H 和 Mg 原子的电子分波态密度在价带区域,整体上小于图 3 所示的 H 和 Mg 原子的分波态密度,表明 Mg 与 H 之间的键

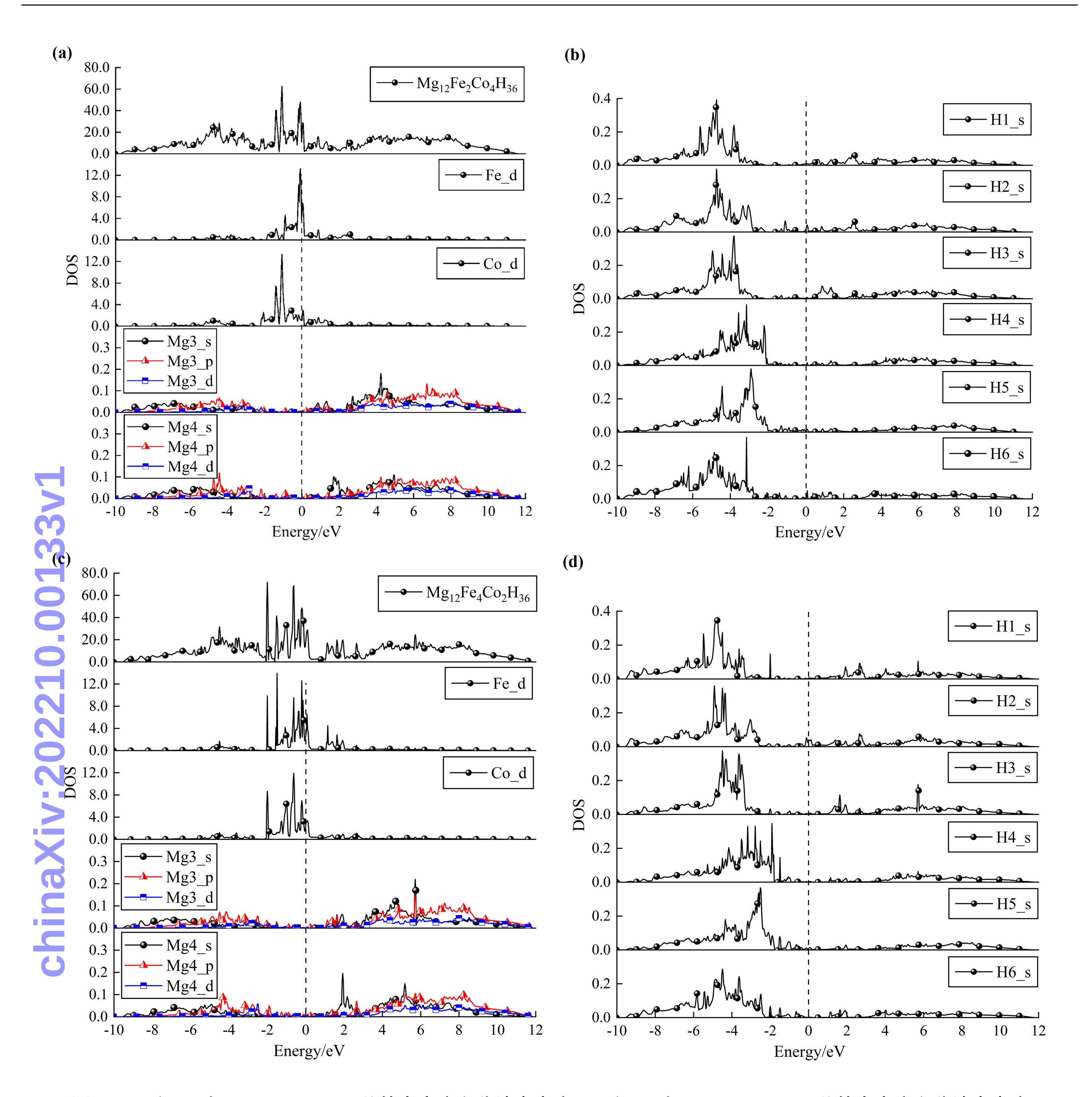


图 4 (a)和(b)为 $Mg_{12}Fe_2Co_4H_{36}$ 总的态密度和分波态密度,(c)和(d)为 $Mg_{12}Fe_4Co_2H_{36}$ 总的态密度和分波态密度

相互作用较弱。在金属共掺杂体系中,Mg 原子与 H 原子之间的键合作用减弱。就杂化效应而言,在共掺杂体系中,Mg 原子与 H 原子的轨道杂化比纯 MgH_2 体系的弱,这说明 Mg—H 键结合强度减弱,与表 5 中掺杂体系的 Mg—H 键键长较长相一致。

因此,通过分析 $Mg_{18}H_{36}$ 及其共掺杂体系的电子结构可知,(Fe+Co)双金属共掺杂对 MgH_2 储氢材料热力学性能的改善有积极影响。

3 结束语

运用第一性原理研究了(Fe+Co)双金属共掺杂 MgH_2 储氢材料,扩展到三元氢化镁,阐明多组分系统中合金元素与氢原子之间的键合性质以及掺杂系统的电子结构。在共掺杂系统中,发现 Fe、Co 的掺杂可降低 MgH_2 储氢材料的生成焓,从而达到有效降低 MgH_2 储氢热力学稳定性的效果。通过对 MgH_2 掺杂前后的键长以及 Bader 电荷的分析,发现金属的掺杂整体上起到了弱化 Mg—H 键的作用。电子结构的计算分析表明,掺杂后 Mg—H 键结合强度减弱,(Fe+Co)双金属共掺杂对 MgH_2 储氢材料热力学性能的改善有积极影响,可为发展高性能储氢材料提供理论指导。

参考文献:

[1] 张晨晨,孙立贤,欧阳义芳,等.轻质储氢材料改性与热力学调控进展[J].中国科学:化学,2019,49:919-932.

[2] JAIN I P,LAL C,JAIN A. Hydrogen storage in Mg:a most promising material[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2010,35(10):5133-5144.

[3] SAKINTUNA B,LAMRI-DARKRIM F,HIRSCCHER M. Metal hydride materials for soild hydrogen storage:a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2007,32(9):1121-1140.

[4] YAHYA M S,ISMAIL M. Improvement of hydrogen storage properties of MgH_2 catalyzed by K_2NbF_7 and multiwall carbon nanotube[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2018,122(21):11222-11233.

[5] LIANG Guoxian,HUOT J,BOILY S,et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2-Tm (Tm = Ti, V, Mn,Fe and Ni) systems[J]. Journal of Alloys and Compounds,1999,292(1):247-252.

[6] LIANG Guoxian,HUOT J,BOILY S,et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH_2-V nanocomposite[J]. Journal of Alloys and Compounds,1999,291(1):295-299.

[7] ZHANG Xuelian,LIU Yongfeng,ZHANG Xin,et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH_2 by nanoengineering and nanocatalysis[J]. Materials Today Nano,2020,9(C):100064(18).

[8] DING Zhao,LI Hao,SHAW L. New insights into the solidstate hydrogen storage of nanostructured $LiBH_4$-MgH_2 system[J]. Chemical Engineering Journal,2020,385:123856.

[9] ZHANG Jian,HE Li,YAO Yuan,et al. Catalytic effect and mechanism of NiCu solid solutions on hydrogen storage properties of MgH_2[J]. Renewable Energy,2020,154:1229-1239.

[10] LIANG Guoxian. Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds,2004,370(1):123-128.

[11] SHANG Congxiao,BOUOUDINA M,SONG Yading,et al. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems (M=Al,Ti,Fe,Ni,Cu and Nb) for hydrogen storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2004,29(1):73-80.

[12] SONG Yading,ZHANG Wencong,YANG Rui. Stability and bonding mechanism of ternary (Mg,Fe,Ni)H_2 hydrides from first principles calculations[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2009,34(3):1389-1398.

[13] YANG Xinglin,JI Liang,YAN Nianhua,et al. Superior catalytic effects of FeCo nanosheets on MgH_2 for hydrogen storage[J]. Dalton Transactions,2019,48(33):12699-12706.

[14] KRESSE G,FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B,1996,54(16):11169.

[15] KRESSE G,FURTHMULLER J. Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductor-s using a plane-wave basis set[J]. Computational Mate-rials Science,1996,6(1):15-50.

[16] PERDEW J,BURKE K,ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters,1996,77(18):3865-3868.

[17] KOHN W,SHAM L J. Self-consisent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review,1965,140(4A):1133.

[18] NORITAKE T,AOKI M,TOWATA S,et al. Chemical bonding of hydrogen in MgH_2[J]. Applied Physics Letters,2002,81(11):2008-2010.

[19] BORTZ M,BERTHEVILLE B,BOTTGER G,et al. Structure of the high pressure phase γ-MgH_2 by neutron powder diffraction[J]. Journal of Alloys and Compounds,1999,287(1-2):L4-L6.

[20] ZHOU Sichen,PAN Rongkai,LUO Taopeng,et al. Ab initio study of effects of Al and Y co-doping on destabilizing of MgH_2[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2014,39(17):9254-9261.

实习编辑:高波